

## ВАНАДАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*В.П.Живописцев, А.С.Арамелев*  
Пермский государственный университет  
614000, Пермь, Букирева, 15  
*aramel@psu.ru*

Поступила в редакцию 12 марта 2001г.

Показано, что реакции жидкофазного окисления органических соединений солями пентавалентного ванадия могут быть использованы в количественном анализе, если их проводить до конечных продуктов окисления любого органического соединения:  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . По количеству затраченного окислителя легко подсчитать и количество определяемого соединения.

Изучено влияние на полноту окисления кислотности среды, концентрации окислителя, температуры и времени нагревания. Найдены условия полного окисления большой группы кислородсодержащих соединений, относящихся к различным классам (кислоты, спирты, альдегиды, оксикислоты, сахара и др.) Определения могут проводится методами полумикроанализа.

**Живописцев Виктор Петрович** - доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Пермского университета.

Область научных интересов: синтез и применение органических реагентов в

аналитической химии.

Автор более 300 публикаций.

**Арамелев Алексей Сергеевич** - аспирант кафедры аналитической химии Пермского университета.

Автор 2 публикаций.

Соли пентавалентного ванадия предложенные для количественного анализа В.С. Сырокомским [1] благодаря ряду преимуществ перед другими окислителями стали предметом широких исследований и уже через несколько лет оформился новый раздел аналитической химии – ванадатометрия [2]. Опубликована целая серия методов косвенного анализа, когда определяемый элемент осаждается в виде малорастворимого соединения с органическим реагентом, с последующим определением органической составляющей, а значит и связанного с ней элемента. Очень удачными были исследования с использованием в качестве органического реагента 8-гидроксихинолина [3-5]. В выделенных комплексах оп-

ределяемых элементов ванадатометрически определялось содержание 8-гидроксихинолина и, учитывая строгую стехеометричность состава комплекса, рассчитывалось количество элемента. Соединения ванадия (V) были предложены для определения ряда органических соединений [2,6,7].

Трудности, возникающие при разработке методов количественного анализа с использованием реакций окисления, чаще всего связаны с тем, что реакции не останавливаются на определенной стадии, образуется смесь продуктов и становится невозможным проведение количественных расчетов. В большинстве случаев после длительных и кропотливых исследований по подбору со-

ответствующих условий удастся предложить количественную методику при условии строжайшего выполнения условий указанных авторами (температура, время окисления, концентрации реагентов и др.).

Мы считали, что при более подробном изучении процессов окисления и особенно температурных и временных факторов могут возникнуть новые варианты и аспекты их использования в органическом анализе.

К одному из таких вариантов можно отнести метод жидкофазного окисления (мокрое сжигание) органических соединений до конечных продуктов окисления любого органического соединения -  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . По количеству окислителя, затраченного на окисление, легко подсчитать и количество окисленного соединения.

Исследования в этом направлении немногочисленны. Окисление необходимо проводить при более высоких температурах, а широко применяющиеся в анализе окислители, такие как перманганаты, бихроматы, иодсодержащие реагенты, перекиси и др. при повышенных температуре начинают подвергаться процессам саморазрушения.

В качестве окислителя нами были выбраны соли пентавалентного ванадия. К их преимуществам следует отнести не только высокий окислительно-восстановительный потенциал, возможность регулирования его величины путем изменения концентрации серной кислоты, в среде которой проводится окисление, но и, что особенно важно, высокую стойкость к процессам саморазложения в ходе анализа.

Именно это свойство позволяло надеяться на возможность проведение реакций окисления при более высоких температурах, и этим значительно расширить круг соединений, разрушающихся до конечных продуктов. Мокрое сжигание позволяет определять суммарное содержание углерода и водорода, что во многих случаях не препятствует установлению состава вновь синтезированных соединений, а также проведению обычного элементного анализа органических соединений.

Метод может быть отнесен к полумикроаналитическим, т.к. навески анализируемых проб колеблются в пределах нескольких миллиграммов.

В качестве первого этапа исследования нами были выбраны кислородсодержащие соединения, как соединения широко распространенные, по анализу которых имеется значительное число работ и создается возможность проведения сравнительных оценок.

Объектами изучения стали соединения с различными функциональными группами: кислоты (бензойная, масляная, капроновая, стеариновая, лимонная, винная, аскорбиновая), спирты (фенол,

циклогексанол), сахара (глюкоза, маннит).

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** Ванадиевая кислоты  $\text{HVO}_3$  х.ч., ванадат аммония 0.3 М раствор на 5 М серной кислоте ос.ч., соль Мора х.ч. 0.1 М раствор на 1.5 М серной кислоте, фенилантраниловая кислота (0.2 г реагента, 0.2 г карбоната натрия в 100 мл воды). Коэффициенты поправок устанавливали по дихромату и соли Мора. Соединения, подлежащие исследованию в случае необходимости очищали перекристаллизацией из этанола или бензола.

Все растворы готовились на бидистиллированной воде.

**Оборудование.** Для нагревания была использована баня - сосуд из железа в форме куба с несколькими круглыми отверстиями на крыше с диаметром близким к диаметру пробирок используемых для окисления. Герметичность создавалась за счет резиновых лент или других прокладок.

Для поддержания необходимой температуры в баню вводили жидкость с той или другой температурой кипения, необходимой для проведения эксперимента. Использовали полученные при разгонке керосина или дизельного топлива фракции, кипящие в интервалах 120-125°C, 135-140°C, 170-180°C, 200-230°C, а также бутанол-1 (117°C), м-ксилол (140°C) и воду (100°C).

Постоянство температуры и сохранность нагревающей жидкости достигались за счет обратного холодильника или дефлегматора, помещенного в одном из отверстий бани; в другом отверстии бани был установлен термометр, в остальных отверстиях размещались пробирки с пробами.

**Методика.** В пробирку последовательно вносили аликвоту раствора окисляемого вещества или навеску (в случае, если данное вещество нерастворимо в серной кислоте или щелочах). 10 мл 0.3 М раствора ванадата аммония, концентрированную серную кислоту и воду для создания необходимой кислотности среды. Пробирку ставили в нагретую до требуемой температуры баню и нагревали в течение 30 мин., одного, полутора или двух часов. По истечении времени пробирку доставали и охлаждали до комнатной температуры. Охлажденную пробу количественно переносили в колбу для титрования, обмывая стенки пробирки небольшими порциями воды, и доводили объем до 80-100 мл, следя при этом, чтобы кис-

лотность среды не опускалась ниже 2 М по серной кислоте (обычно титрование проводили при кислотности среды порядка 3.5 М). В колбу добавляли 2-3 капли N-фенилантраниловой кислоты и оттитровывали избыток ванадата 0.1 М раствором соли Мора.

Проведение реакций при более высокой температуре (200-230°C) проводили по несколько измененной методике. После помещения в пробирку исследуемого соединения туда же вносили навеску ванадиевой кислоты и 10 мл концентрированной серной кислоты, а все остальные операции проводили по описанной выше методике.

Количество необходимого для окисления ванадия (V) можно рассчитать заранее, исходя из кислородного числа определяемого соединения (число атомов кислорода необходимых для полного окисления одной молекулы органического соединения).

Окислитель берется в избытке в 5-10 мл 0.1 М раствора ванадата аммония. При расчетах окислителя, пошедшего на титрование, необходимо вводить поправку на саморазложение окислителя, хотя оно и невелико. Для этого параллельно ставится контрольный опыт в тех же условиях, но без реагента. При разработке конкретных методик можно строить калибровочные графики по растворам с известным содержанием определяемого компонента.

### Результаты и их обсуждение

На степень и полноту окисления органических соединений оказывают влияние большое количество факторов и, в первую очередь, это температура и время нагревания, а также кислотность среды, общая концентрация окислителя в растворе. На примере бензойной, капроновой и салициловой кислот, фенола были поставлены серии опытов, где менялись одновременно температура и время нагревания. Кислотность среды оставалась постоянно равной 12 М по серной кислоте (максимум окислительно-восстановительного потенциала ванадат-иона [5]). Общий объем раствора поддерживался постоянным, равным 30 мл. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2. Из них видно, что определяющими в процессе окисления являются состав и строение анализируемых объектов. Учитывая, что целью исследования является не установление механизмов окисления, а нахождение условий полного окисления отдельных соединений, относящихся к разным классам, основное внимание было обращено на влияние внешних факторов - температуры и времени нагревания.

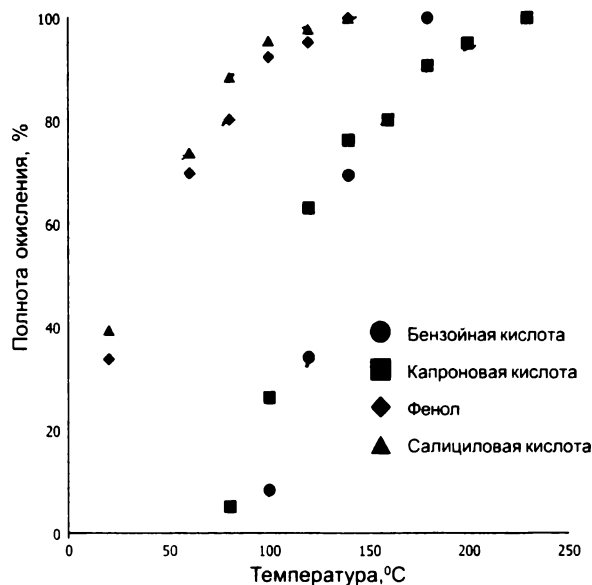
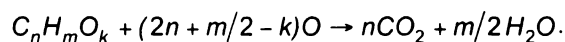


Рис. 1. Зависимость полноты окисления органических кислородсодержащих соединений от температуры (°C)

Полнота и скорость окисления зависят от кинетики промежуточных процессов, из которых складывается общий процесс окисления, согласно уравнению:



Общая картина влияния временного фактора (рис. 2) сводится к наличию определенной пропорциональности между временем нагревания и количеством окисленного продукта: последнее контролируется по изменению кислородного числа в ходе реакции.

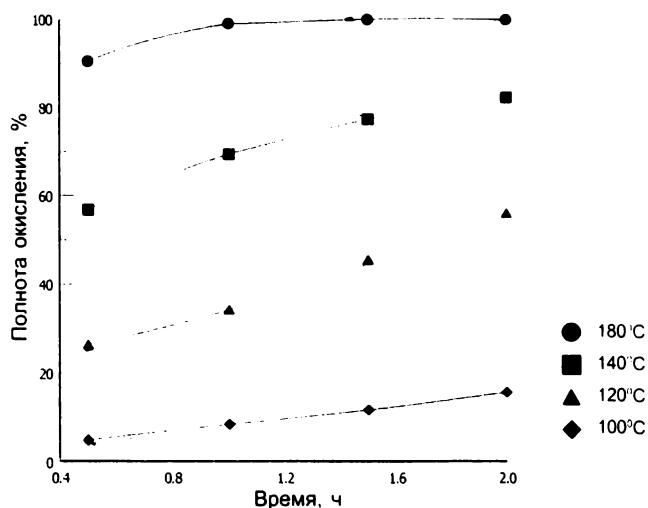


Рис. 2. Зависимость полноты окисления бензойной кислоты от продолжительности нагревания

Решающим фактором процесса окисления является температура. Учитывая, что полное окисление имеет место только при достаточно высоких температурах, дальнейшие исследования

проводили при температурах близких к 180°С. а также 200-230°С.

Некоторые результаты, полученные при изучении окисления кислородсодержащих соедине-

ний, приведены в таблице. С целью большей наглядности в ней приведены также данные о величине навесок веществ и затратах ванадата на окисление.

Количественное определение кислородсодержащих соединений (время нагревания 1 час)

Название	Кислородное число	Температура, °С	Взятая навеска, мг	Расход 0.1 М раствора ванадата, мл	Найденное количество, мг	Стандартное отклонение, S	Относительная ошибка определения (P=0,95, n=3), %
Циклогексанол	17	230	5,30	17,55	5,20	0,0708	3,32
Фенол	14	230	7,30	21,48	7,40	0,0708	2,41
β-Нафтол	23	200	7,57	23,49	7,42	0,1417	4,65
Бензойная к-та	15	180	8,04	19,06	7,75	0,1735	5,36
Масляная к-та	10	230	7,75	17,74	7,82	0,0496	1,59
Капроновая к-та	16	200	7,21	19,90	7,21	0,0392	1,35
Бензоин	32	230	6,9	20,02	6,62	0,1617	5,82
Ализарин	28	230	6,25	14,20	6,11	0,0808	3,23
Лимонная к-та	9	120	10,83	9,81	10,46	0,1626	3,73
Винная к-та	5	180	18,98	12,57	18,85	0,1475	1,93
Фталевый ангидрид	15	200	8,14	16,17	7,98	0,0924	2,82
Глицерин	7	120	14,28	21,65	14,24	0,0231	0,40

Из данных таблицы видно, что круг соединений, способных к полному окислению, очень широк. Легко окисляются соединения, содержащие несколько гидроксигрупп, оксикислоты и соединения, где атомы кислорода непосредственно связаны с ароматическими радикалами. Следует отметить и некоторые ограничения рекомендуемого метода. Так, например, могут неполно окисляться вещества, содержащие длинные углеводородные цепи. В случае предельных жирных кислот полное окисление имеет место для масляной и капроновой кислот. Неполно окисляется стеариновая кислота, кислородное число которой возрастает постепенно, по мере увеличения времени нагревания. По-видимому, процесс протекает ступенчато, с последовательным отщеплением возникающей карбоксигруппы и образованием кислоты, с числом углеродных атомов на единицу меньшим.

Необходимо особо отметить, что использование реакций полного окисления ведет к значительному повышению чувствительности аналитичес-

ких определений. Если при окислении глицерина до муравьиной кислоты [7] расходуется 8 эквивалентов ванадата, то при полном окислении требуется уже 14. Чувствительность особенно повышается в случае соединений с большой молекулярной массой. Так, например, при окислении ализарина на один моль реагента расходуется 56 эквивалентов ванадата.

Естественно, что многие соединения окисляются при более низких температурах. В этом случае, после проведения дополнительных исследований, можно найти более мягкие условия полного окисления органических соединений.

Мы считаем, что выполненные исследования позволяют значительно расширить область применения реакций жидкофазного окисления в органическом анализе и в некоторых случаях заменить высокотемпературные методы, требующие применения сложного оборудования, не всегда доступного для обычных лабораторий, тогда как метод "мокрого сжигания" прост и по выполнению и по аппаратному оформлению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. // Заводск. лаборатория. 1938. Т.7. С.10.
2. Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. // Ванадатометрия. Свердловск: Гос. изд. черной и цветной металлургии, 1950. 168 с.
3. Сырокомский В.С., Прошенкова Н.Н. // Журн. аналит. химии. 1946. Т.1, №2. С. 183.

4. Сырокомский В.С., Жукова К.Н. // Заводск. лаборатория. 1945. Т.11. С. 754.
5. Виноградов Л.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М.: Наука. 1979. 327 с.
6. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые ред-окс-методы в аналитической химии. М.: Химия. 1968. 318 с.
7. West D.M., Skoog D.A. // Anal. Chem., 1959. V.31. P.583 (цит. по РЖХимия, 1959. Т.22. №28359)

\* \* \* \* \*